





OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

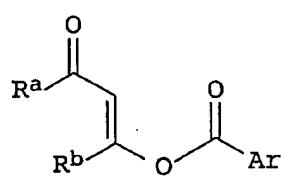
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Veröffentlicht:**

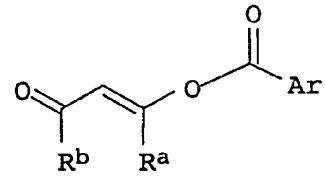
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoenoestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoenoestern der allgemeinen Formel Ia und Ib



(Ia)



(Ib)

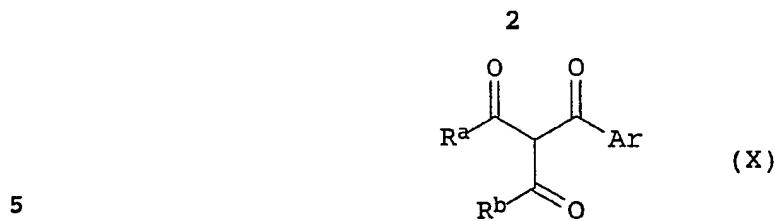
worin

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl stehen, oder

R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> zusammen für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkandiyl stehen, wobei die drei vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert sein können, und/oder einen anellierten 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus mit 1 oder 2 Chalkogenatomen, ausgewählt unter Sauerstoff und Schwefel, und/oder eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe aufweisen können;

Ar Phenyl oder Pyridyl, die jeweils 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aufweisen können, wobei zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten mit diesen Atomen auch einen einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S aufweist und der seinerseits substituiert oder unsubstituiert sein kann.

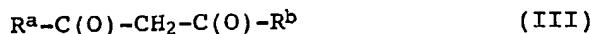
$\beta$ -Ketoenoester von aromatischen Carbonsäuren, die der oben definierten allgemeinen Formel Ia und Ib gehorchen, sind interessante Vorstufen zur Herstellung von herbizid wirksamen 2-Aroyl-1,3-diketonen der allgemeinen Formel X:



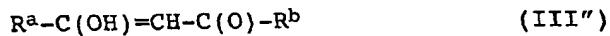
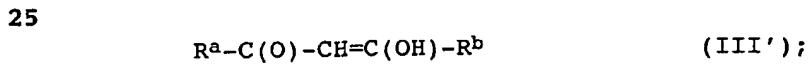
in der  $R^a$ ,  $R^b$  und Ar die zuvor genannten Bedeutungen haben.

10 Herbizid wirksame 2-Aroyl-1,3-diketone sind beispielsweise aus EP-A 90262, EP-A 135191, EP-A 162166, EP-A 186118, EP-A 186119, EP-A 283261, EP-A 319075, WO 90/05712, WO 94/04524, WO 94/08988, JP 3052862, JP 3120202, WO 96/04182, WO 97/09324, WO 99/03845 und Weed Science, 45, 1997, 601-609 und darin zitierte Literatur be-  
15 kannt.

Die Herstellung der 2-Aroyl-1,3-diketone erfolgt in der Regel ausgehend von einer aromatischen Carbonsäure der Formel Ar-COOH oder ihrem Säurechlorid Ar-CO-Cl, die mit einem 1,3-Diketon der  
20 Formel III



oder seinen Tautomeren III' bzw. III"



30 worin  $R^a$  und  $R^b$  die zuvor genannten Bedeutungen haben, in Gegen-  
wart eines wasserentziehenden Mittels, z.B. eines Anhydrids oder  
eines Carbodiimids, zu  $\beta$ -Ketoenoestern der oben definierten For-  
mel I umgesetzt wird.

35 Die  $\beta$ -Ketoenoester I werden anschliessend mit einer Base und vor-  
zugsweise in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge einer  
Cyanidgruppen-enthaltenden Verbindung zu den herbizid wirksamen  
2-Aroyl-1,3-diketonen der oben definierten Formel X umgelagert.  
Auch kann man anstelle der Carbonsäure Ar-COOH ein aktiviertes  
40 Arylcarbonsäurederivat, z.B. Carbonsäurehalogenid Ar-COL, worin L  
ein Halogenatom wie Chlor bedeutet, zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoeno-  
lestern I einsetzen. Die Umsetzung des Säurehalogenids mit III zu  
I erfolgt vorzugsweise in Gegenwart einer Base (vgl. den oben ge-  
nannten Stand der Technik insbesondere EP 283261 und WO 96/05182  
45 sowie die darin genannte Literatur).

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die aromatischen Carbonsäuren Ar-COOH aufwendig hergestellt werden müssen, beispielsweise aus den besser zugänglichen Arylhalogeniden, z.B. durch sukzessive Überführung in eine metallorganische Verbindung und 5 anschliessende Umsetzung mit CO<sub>2</sub>, oder durch Seitenkettenoxidation von Methyl-substuierten Aromaten.

Die Herstellung der Carbonsäuren Ar-COOH ist insbesondere bei Aromaten mit anellierten Heterocyclen nicht unproblematisch. Auch 10 die anschliessende Umsetzung der Arylcarbonsäuren Ar-COOH bzw. ihrer aktivierten Derivate Ar-COL zu den  $\beta$ -Ketoenoestern I lässt sich nicht immer mit zufriedenstellenden Ausbeuten realisieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein 15 wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoenoestern der allgemeinen Formel I bereitzustellen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Umsetzung von 20 Arylhalogeniden der allgemeinen Formel II

Ar-Hal (II)

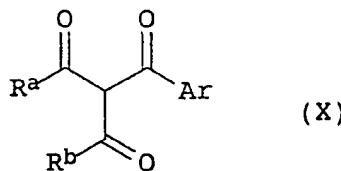
worin Ar die zuvor genannten Bedeutungen hat und Hal für ein Halogenatom steht, das ausgewählt ist unter Chlor, Brom und Iod, 25 mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, in guten Ausbeuten zu den  $\beta$ -Ketoenoestern der oben definierten all- 30 gemeinen Formel I führt.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoenoestern der eingangs definierten allgemeinen Formel Ia oder Ib, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein 35 Arylhalogenid der oben definierten allgemeinen Formel II mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, umsetzt.

40 Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Verfahren, bei dem man zunächst ein Arylhalogenid der Formel II mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, zu einem  $\beta$ -Ketoenoestern der eingangs definierten allgemeinen Formel Ia oder

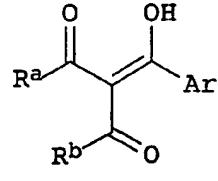
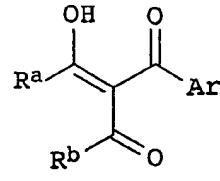
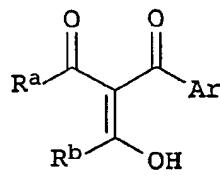
Ib umsetzt und diesen dann durch Behandlung mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung in 2-Aroyl-substituierte 1,3-Diketone der Formel X oder ihre Tautomere Xa, Xb oder Xc

5



10

15



umlagert.

20

Die für die Substituenten R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und Ar oder im folgenden als Reste an Phenyl- und Heterocyclyl-Resten genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche

25

Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, N-Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylaminocarbonyl-, Dialkylaminocarbonyl-, Alkoxyalkyl-, 30 Alkoxyiminoalkyl-, Phenylalkyl, Heterocyclylalkyl, Alkenylcarbonyl-, Alkenyloxy carbonyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Halogenalkenyl-, Halogenalkinyl-, Alkenyloxy-, Alkinyloxy, Alkandiyl-, Alkendiyl-, Alkadienyl- oder Alkindiyl-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Die Angabe C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> steht dabei für die Anzahl möglicher Kohlenstoffatome. Sofern nicht anders angegeben, tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

35

40 Ferner bedeuten beispielsweise:

- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sowie die Alkylteile von (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, 45 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, für: z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methyl-

ethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder  
1,1-Dimethylethyl;

- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, sowie die Alkylteile von (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, für: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,  
10 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl,  
15 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl sowie die Halogenalkylteile von (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,  
20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylcarbonylamino: einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, wie vorstehend genannt, der  
25 partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl,  
30 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl,  
35 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;  
40
- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, sowie die Halogenalkylteile von (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylcarbonylamino: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. 5-Fluorpentyl,  
45

5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl,  
 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl oder  
 Dodecafluorhexyl;

5 –  $C_1-C_4$ -Alkoxy: z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy,  
 Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder  
 1,1-Dimethylethoxy;

–  $C_1-C_6$ -Alkoxy:  $C_1-C_4$ -Alkoxy, wie voranstehend genannt, sowie  
 10 z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy,  
 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy,  
 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy,  
 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy,  
 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy,  
 15 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy,  
 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy,  
 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy oder  
 1-Ethyl-2-methylpropoxy;

20 –  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy: einen  $C_1-C_6$ -Alkoxyrest, wie voranstehend  
 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,  
 Brom und/oder Iod substituiert ist;

–  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl, sowie die Alkylcarbonylreste von  
 25  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  
 $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino: einen über eine Carbonylgruppe ge-  
 bundenen Alkylrest z.B. Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl,  
 Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl,  
 30 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethyl-  
 ethylcarbonyl;

–  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl: z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,  
 Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl,  
 35 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder  
 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;

–  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl: Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,  
 Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl,  
 40 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder 1,1-Di-  
 methylethoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl,  
 1-Methylbutoxycarbonyl, 2-Methylbutoxycarbonyl,  
 3-Methylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylpropoxycarbonyl,  
 1-Ethylpropoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl,  
 1,1-Dimethylpropoxycarbonyl, 1,2-Dimethylpropoxycarbonyl,  
 45 1-Methylpentoxy carbonyl, 2-Methylpentoxy carbonyl,  
 3-Methylpentoxy carbonyl, 4-Methylpentoxy carbonyl,  
 1,1-Dimethylbutoxycarbonyl, 1,2-Dimethylbutoxycarbonyl,

1,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylbutoxycarbonyl,  
 2,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 3,3-Dimethylbutoxycarbonyl,  
 1-Ethylbutoxycarbonyl, 2-Ethylbutoxycarbonyl,  
 1,1,2-Trimethylpropoxycarbonyl,  
 5 1,2,2-Trimethylpropoxycarbonyl,  
 1-Ethyl-1-methyl-propoxycarbonyl oder  
 1-Ethyl-2-methyl-propoxycarbonyl;

10 - (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)carbonyloxy: Acetyloxy, Ethylcarbonyloxy,  
 Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy,  
 Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy,  
 2-Methylpropylcarbonyloxy oder 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy;

15 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl: durch ein bis drei OH-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, z.B. Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1,2-Bishydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl;

20 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkoxy: durch ein bis drei OH-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, z.B. Hydroxymethoxy, 1-Hydroxyethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 1,2-Bishydroxyethoxy, 1-Hydroxypropoxy, 2-Hydroxypropoxy, 3-Hydroxypropoxy, 4-Hydroxybutoxy, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropoxy;

25 - Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl: durch einen Phenylrest substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl und 2-Phenylethyl, wobei der Phenylrest in der angegebenen Weise teilweise oder vollständig halogeniert sein kann oder einen bis drei der für 30 Phenyl oben angegebenen Substituenten aufweisen kann; Heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl steht dementsprechend für ein durch einen Heterocyclrest substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

35 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl: durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, wie vorstehend genannt, substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, also z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)-methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl,

40 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 2-(Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)-propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)-propyl, 2-(Butoxy)propyl,

45 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)-propyl, 3-(Propoxy)propyl,

3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl,  
 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl,  
 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl,  
 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl,  
 5 2-(Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl,  
 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl,  
 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(Propoxy)butyl,  
 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)butyl,  
 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl,  
 10 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl,  
 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl,  
 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl,  
 4-(2-Methylpropoxy)butyl oder 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;

15 - Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)methyl: durch zwei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-Gruppen substituiertes Methyl;

- Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio)methyl: durch zwei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-Gruppen substituiertes Methyl;

20 - (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio)methyl: durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-Gruppe und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-Gruppen substituiertes Methyl;

25 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Halogen)alkylsulfonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Halogen)alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl: Durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Halogen)alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Halogen)alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino bzw. Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

30 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy: durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, wie vorstehend genannt, substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, also z.B. für Methoxymethoxy, Ethoxymethoxy, Propoxymethoxy, (1-Methylethoxy)methoxy, Butoxymethoxy,

35 - (1-Methylpropoxy)methoxy, (2-Methylpropoxy)methoxy, (1,1-Dimethylethoxy)methoxy, 2-(Methoxy)ethoxy, 2-(Ethoxy)ethoxy, 2-(Propoxy)ethoxy, 2-(1-Methylethoxy)ethoxy, 2-(Butoxy)ethoxy, 2-(1-Methylpropoxy)ethoxy, 2-(2-Methylpropoxy)ethoxy,

40 - 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethoxy, 2-(Methoxy)propoxy, 2-(Ethoxy)propoxy, 2-(Propoxy)propoxy, 2-(1-Methylethoxy)propoxy, 2-(Butoxy)propoxy, 2-(1-Methylpropoxy)propoxy, 2-(2-Methylpropoxy)propoxy, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propoxy, 3-(Methoxy)propoxy,

45 - 3-(Ethoxy)propoxy, 3-(Propoxy)propoxy, 3-(1-Methylethoxy)propoxy, 3-(Butoxy)propoxy, 3-(1-Methylpropoxy)propoxy, 3-(2-Methylpropoxy)propoxy,

3-(1,1-Dimethylethoxy)propoxy, 2-(Methoxy)butoxy,  
 2-(Ethoxy)butoxy, 2-(Propoxy)butoxy,  
 2-(1-Methylethoxy)butoxy, 2-(Butoxy)-butoxy,  
 2-(1-Methylpropoxy)butoxy, 2-(2-Methylpropoxy)butoxy,  
 5 2-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy, 3-(Methoxy)butoxy,  
 3-(Ethoxy)-butoxy, 3-(Propoxy)butoxy,  
 3-(1-Methylethoxy)butoxy, 3-(Butoxy)butoxy,  
 3-(1-Methylpropoxy)butoxy, 3-(2-Methylpropoxy)butoxy,  
 3-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy, 4-(Methoxy)-butoxy,  
 10 4-(Ethoxy)butoxy, 4-(Propoxy)butoxy,  
 4-(1-Methylethoxy)butoxy, 4-(Butoxy)butoxy,  
 4-(1-Methylpropoxy)butoxy, 4-(2-Methylpropoxy)butoxy oder  
 4-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy;  
  
 15 -  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl: Durch eine  
 $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylgruppe substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl, worin  
 beide der  $C_1-C_6$ -Alkylgruppen ein oder mehrere Substituenten,  
 ausgewählt unter  $C_1-C_4$ -Alkoxy und/oder Hydroxy aufweisen  
 können: z.B. Acetyl methyl (=2-Oxopropyl), 2-(Acetyl)ethyl  
 20 (=3-Oxo-n-butyl), 3-Oxo-n-pentyl, 1,1-Dimethyl-2-oxopropyl,  
 3-Hydroxy-2-oxopropyl oder 3-Hydroxy-2-oxobutyl;  
  
 -  $C_3-C_6$ -Alkenyl, sowie die Alkenylteile von  
 $C_3-C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy,  
 25  $C_3-C_6$ -Alkenyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkenylaminocarbonyl,  
 N-( $C_3-C_6$ -Alkenyl)-N-( $C_1-C_6$ -alkyl)aminocarbonyl,  
 N-( $C_3-C_6$ -Alkenyl)-N-( $C_1-C_6$ -alkoxy)aminocarbonyl: z.B.  
 Prop-2-en-1-yl, But-1-en-4-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl,  
 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Buten-1-yl, 1-Penten-3-yl,  
 30 1-Penten-4-yl, 2-Penten-4-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl,  
 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl,  
 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl,  
 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl,  
 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl,  
 35 Hex-3-en-1-yl, Hex-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl,  
 1-Methyl-pent-3-en-1-yl, 2-Methyl-pent-3-en-1-yl,  
 3-Methyl-pent-3-en-1-yl, 4-Methyl-pent-3-en-1-yl,  
 1-Methyl-pent-4-en-1-yl, 2-Methyl-pent-4-en-1-yl,  
 3-Methyl-pent-4-en-1-yl, 4-Methyl-pent-4-en-1-yl,  
 40 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl,  
 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl,  
 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl,  
 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,  
 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,  
 45 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl,  
 2-Ethyl-but-2-en-1-yl, 2-Ethyl-but-3-en-1-yl,  
 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl,

## 10

1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl oder  
1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl;

- C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, sowie die Alkenylteile von  
5 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, Phenyl-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenylcarbonyl und  
Heterocyclyl-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenylcarbonyl: C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, wie  
voranstehend genannt, sowie Ethenyl;
- C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, sowie die Alkinylteile von  
10 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylloxy-  
carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylaminocarbonyl,  
N-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-aminocarbonyl,  
N-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)aminocarbonyl: z.B.  
Propargyl, But-1-in-3-yl, But-1-in-4-yl, But-2-in-1-yl,  
15 Pent-1-in-3-yl, Pent-1-in-4-yl, Pent-1-in-5-yl,  
Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl, Pent-2-in-5-yl,  
3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl,  
Hex-1-in-3-yl, Hex-1-in-4-yl, Hex-1-in-5-yl, Hex-1-in-6-yl,  
Hex-2-in-1-yl, Hex-2-in-4-yl, Hex-2-in-5-yl, Hex-2-in-6-yl,  
20 Hex-3-in-1-yl, Hex-3-in-2-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl,  
3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl,  
4-Methyl-pent-2-in-4-yl oder 4-Methyl-pent-2-in-5-yl;
- C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, sowie die Alkinylteile von  
25 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylcarbonyl: C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, wie voranstehend  
genannt, sowie Ethinyl;
- C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl bei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup>: Ethan-1,2-diyl,  
30 Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,2-diyl,  
Butan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, insbesondere Propan-1,3-diyl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl: Methandiyl, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl,  
35 Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl,  
Propan-2,2-diyl, Butan-1,1-diyl, Butan-1,2-diyl,  
Butan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, 2-Methyl-propan-1,3-diyl,  
2-Methyl-propan-1,2-diyl, 2-Methyl-propan-1,1-diyl,  
40 1-Methyl-propan-1,2-diyl, 1-Methyl-propan-2,2-diyl,  
1-Methyl-propan-1,1-diyl, Pentan-1,1-diyl, Pentan-1,2-diyl,  
Pantan-1,3-diyl, Pantan-1,5-diyl, Pantan-2,3-diyl,  
Pantan-2,2-diyl, 1-Methyl-butan-1,1-diyl,  
1-Methyl-butan-1,2-diyl, 1-Methyl-butan-1,3-diyl,  
1-Methyl-butan-1,4-diyl, 2-Methyl-butan-1,1-diyl,  
2-Methyl-butan-1,2-diyl, 2-Methyl-butan-1,3-diyl,  
45 2-Methyl-butan-1,4-diyl, 2,2-Dimethyl-propan-1,1-diyl,  
2,2-Dimethyl-propan-1,3-diyl, 1,1-Dimethyl-propan-1,3-diyl,  
1,1-Dimethyl-propan-1,2-diyl, 2,3-Dimethyl-propan-1,3-diyl,  
2,3-Dimethyl-propan-1,2-diyl, 1,3-Dimethyl-propan-1,3-diyl,

## 11

Hexan-1,1-diyl, Hexan-1,2-diyl, Hexan-1,3-diyl,  
 Hexan-1,4-diyl, Hexan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl,  
 Hexan-2,5-diyl, 2-Methyl-pantan-1,1-diyl,  
 1-Methyl-pantan-1,2-diyl, 1-Methyl-pantan-1,3-diyl,  
 5 1-Methyl-pantan-1,4-diyl, 1-Methyl-pantan-1,5-diyl,  
 2-Methyl-pantan-1,1-diyl, 2-Methyl-pantan-1,2-diyl,  
 2-Methyl-pantan-1,3-diyl, 2-Methyl-pantan-1,4-diyl,  
 2-Methyl-pantan-1,5-diyl, 3-Methyl-pantan-1,1-diyl,  
 3-Methyl-pantan-1,2-diyl, 3-Methyl-pantan-1,3-diyl,  
 10 3-Methyl-pantan-1,4-diyl, 3-Methyl-pantan-1,5-diyl,  
 1,1-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,1-Dimethyl-butan-1,3-diyl,  
 1,1-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1,2-Dimethyl-butan-1,1-diyl,  
 1,2-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,2-Dimethyl-butan-1,3-diyl,  
 1,2-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1,3-Dimethyl-butan-1,1-diyl,  
 15 1,3-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,3-Dimethyl-butan-1,3-diyl,  
 1,3-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1-Ethyl-butan-1,1-diyl,  
 1-Ethyl-butan-1,2-diyl, 1-Ethyl-butan-1,3-diyl,  
 1-Ethyl-butan-1,4-diyl, 2-Ethyl-butan-1,1-diyl,  
 2-Ethyl-butan-1,2-diyl, 2-Ethyl-butan-1,3-diyl,  
 20 2-Ethyl-butan-1,4-diyl, 2-Ethyl-butan-2,3-diyl,  
 2,2-Dimethyl-butan-1,1-diyl, 2,2-Dimethyl-butan-1,3-diyl,  
 2,2-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1-Isopropyl-propan-1,1-diyl,  
 1-Isopropyl-propan-1,2-diyl, 1-Isopropyl-propan-1,3-diyl,  
 2-Isopropyl-propan-1,1-diyl, 2-Isopropyl-propan-1,2-diyl,  
 25 2-Isopropyl-propan-1,3-diyl, 1,2,3-Trimethyl-propan-1,1-diyl,  
 1,2,3-Trimethyl-propan-1,2-diyl oder  
 1,2,3-Trimethyl-propan-1,3-diyl;  
  
 - C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, sowie die Cycloalkylteile von C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylamino und C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylcarbonyl: z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Norbornyl, [2.2.2]- oder [3.2.1]-Bicyclooctyl;  
  
 30 35 - C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkandiyl bei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup>: ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, z.B. Cyclopantan-1,2-diyl oder -1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, -1,3-diyl oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl, -1,3-diyl oder -1,4-diyl;  
  
 40 45 - 5- bis 7- gliedriges Heterocyclyl, sowie Heterocyclylteile und anellierte 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen an Phenyl oder Pyridyl: ein gesättigter, partiell gesättigter oder ungesättigter 5-, 6- oder 7- gliedriger, heterocyclischer Ring, der ein, zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene Heteroatome, ausgewählt aus folgender Gruppe: Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthält, und der im Falle der anel-

## 12

lierten Heterocyclen wenigstens eine C=C-Doppelbindung aufweist, also z.B.

C-gebundene 5-gliedrige Ringe wie:

5            Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydrofuran-3-yl,  
           Tetrahydrothien-2-yl, Tetrahydrothien-3-yl,  
           Tetrahydropyrrol-2-yl, Tetrahydropyrrol-3-yl,  
           2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl,  

10           2,5-Dihydrofuran-2-yl, 2,5-Dihydrofuran-3-yl,  
           4,5-Dihydrofuran-2-yl, 4,5-Dihydrofuran-3-yl,  
           2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl,  
           2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl,  
           4,5-Dihydrothien-2-yl, 4,5-Dihydrothien-3-yl,  

15           2,3-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,  
           2,5-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,  
           4,5-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 4,5-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,  
           3,4-Dihydro-2H-pyrrol-2-yl, 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-3-yl,  
           3,4-Dihydro-5H-pyrrol-2-yl, 3,4-Dihydro-5H-pyrrol-3-yl,  

20           2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, Pyrrol-2-yl,  
           Pyrrol-3-yl, Tetrahydropyrazol-3-yl, Tetrahydropyrazol-4-yl,  
           Tetrahydroisoxazol-3-yl, Tetrahydroisoxazol-4-yl,  
           Tetrahydroisoxazol-5-yl, 1,2-Oxathiolan-3-yl,  
           1,2-Oxathiolan-4-yl, 1,2-Oxathiolan-5-yl,  

25           Tetrahydroisothiazol-3-yl, Tetrahydro-isothiazol-4-yl,  
           Tetrahydroisothiazol-5-yl, 1,2-Dithiolan-3-yl,  
           1,2-Dithiolan-4-yl, Tetrahydroimidazol-2-yl,  
           Tetrahydroimidazol-4-yl, Tetrahydrooxazol-2-yl,  
           Tetrahydrooxazol-4-yl, Tetrahydrooxazol-5-yl,  

30           Tetrahydrothiazol-2-yl, Tetrahydrothiazol-4-yl,  
           Tetrahydrothiazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl,  
           1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-4-yl,  
           1,3-Oxathiolan-5-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl,  
           4,5-Dihydro-1H-pyrazol-3-yl, 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-4-yl,  

35           4,5-Dihydro-1H-pyrazol-5-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-3-yl,  
           2,5-Dihydro-1H-pyrazol-4-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-5-yl,  
           4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl,  
           4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-3-yl,  
           2,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-5-yl,  

40           2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl,  
           2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisothiazol-3-yl,  
           4,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 4,5-Dihydroisothiazol-5-yl,  
           2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl,  
           2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroisothiazol-3-yl,  

45           2,3-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,3-Dihydroisothiazol-5-yl,  
            $\Delta^3$ -1,2-Dithiol-3-yl,  $\Delta^3$ -1,2-Dithiol-4-yl,  
            $\Delta^3$ -1,2-Dithiol-5-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl,

## 13

4,5-Dihydro-1H-imidazol-4-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-5-yl,  
 2,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl, 2,5-Dihydro-1H-imidazol-4-yl,  
 2,5-Dihydro-1H-imidazol-5-yl, 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-yl,  
 2,3-Dihydro-1H-imidazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-2-yl,  
 5 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl,  
 2,5-Dihydrooxazol-2-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl,  
 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl,  
 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl,  
 4,5-Dihydrothiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl,  
 10 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,5-Dihydrothiazol-2-yl,  
 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl,  
 2,3-Dihydrothiazol-2-yl, 2,3-Dihydrothiazol-4-yl,  
 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 1,3-Dioxol-2-yl, 1,3-Dioxol-4-yl,  
 1,3-Dithiol-2-yl, 1,3-Dithiol-4-yl, 1,3-Oxathiol-2-yl,  
 15 1,3-Oxathiol-4-yl, 1,3-Oxathiol-5-yl, Pyrazol-3-yl,  
 Pyrazol-4-yl, Isoxazol-3-yl, Isoxazol-4-yl, Isoxazol-5-yl,  
 Isothiazol-3-yl, Isothiazol-4-yl, Isothiazol-5-yl,  
 Imidazol-2-yl, Imidazol-4-yl, Oxazol-2-yl, Oxazol-4-yl,  
 Oxazol-5-yl, Thiazol-2-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl,  
 20 1,2,3- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,3- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-5-yl,  
 1,2,4- $\Delta^4$ -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^4$ -Oxadiazolin-5-yl,  
 1,2,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-5-yl,  
 1,2,4- $\Delta^3$ -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^3$ -Oxadiazolin-5-yl,  
 1,3,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-2-yl, 1,3,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-5-yl,  
 25 1,3,4- $\Delta^3$ -Oxadiazolin-2-yl, 1,3,4-Oxadiazolin-2-yl,  
 1,2,4- $\Delta^4$ -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^4$ -Thiadiazolin-5-yl,  
 1,2,4- $\Delta^3$ -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^3$ -Thiadiazolin-5-yl,  
 1,2,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-5-yl,  
 1,3,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-2-yl, 1,3,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-5-yl,  
 30 1,3,4- $\Delta^3$ -Thiadiazolin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolin-2-yl,  
 1,3,2-Dioxathiolan-4-yl, 1,2,3- $\Delta^2$ -Triazolin-4-yl,  
 1,2,3- $\Delta^2$ -Triazolin-5-yl, 1,2,4- $\Delta^2$ -Triazolin-3-yl,  
 1,2,4- $\Delta^2$ -Triazolin-5-yl, 1,2,4- $\Delta^3$ -Triazolin-3-yl,  
 1,2,4- $\Delta^3$ -Triazolin-5-yl, 1,2,4- $\Delta^1$ -Triazolin-2-yl,  
 35 1,2,4-Triazolin-3-yl, 3H-1,2,4-Dithiazol-5-yl,  
 2H-1,3,4-Dithiazol-5-yl, 2H-1,3,4-Oxathiazol-5-yl,  
 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl,  
 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl,  
 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl,  
 40 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,  
 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl,  
 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, Tetrazol-5-yl;

C-gebundene 6-gliedrige Ringe wie:

45 Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl,  
 Tetrahydropyran-4-yl, Piperidin-2-yl, Piperidin-3-yl,

## 14

Piperidin-4-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl,  
Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl,  
2H-3,4-Dihdropyran-6-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-5-yl,  
2H-3,4-Dihdropyran-4-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-3-yl,  
5 2H-3,4-Dihdropyran-2-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-6-yl,  
2H-3,4-Dihydrothiopyran-5-yl, 2H-3,4-Dihydrothiopyran-4-yl,  
2H-3,4-Dihdropyran-3-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-2-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-6-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-5-yl,  
10 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-4-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-3-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-2-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-2-yl,  
2H-5,6-Dihdropyran-3-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-4-yl,  
2H-5,6-Dihdropyran-5-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-6-yl,  
15 2H-5,6-Dihydrothiopyran-2-yl, 2H-5,6-Dihydrothiopyran-3-yl,  
2H-5,6-Dihydrothiopyran-4-yl, 2H-5,6-Dihydrothiopyran-5-yl,  
2H-5,6-Dihydrothiopyran-6-yl, 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-3-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-4-yl,  
20 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-5-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-6-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-2-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-3-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-4-yl,  
25 2,3,4,5-Tetrahydropyridin-5-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-6-yl, 4H-Pyran-2-yl, 4H-Pyran-3-yl,  
4H-Pyran-4-yl, 4H-Thiopyran-2-yl, 4H-Thiopyran-3-yl,  
4H-Thiopyran-4-yl, 1,4-Dihdropyridin-2-yl,  
1,4-Dihdropyridin-3-yl, 1,4-Dihdropyridin-4-yl,  
30 2H-Pyran-2-yl, 2H-Pyran-3-yl, 2H-Pyran-4-yl, 2H-Pyran-5-yl,  
2H-Pyran-6-yl, 2H-Thiopyran-2-yl, 2H-Thiopyran-3-yl,  
2H-Thiopyran-4-yl, 2H-Thiopyran-5-yl, 2H-Thiopyran-6-yl,  
1,2-Dihdropyridin-2-yl, 1,2-Dihdropyridin-3-yl,  
1,2-Dihdropyridin-4-yl, 1,2-Dihdropyridin-5-yl,  
35 1,2-Dihdropyridin-6-yl, 3,4-Dihdropyridin-2-yl,  
3,4-Dihdropyridin-3-yl, 3,4-Dihdropyridin-4-yl,  
3,4-Dihdropyridin-5-yl, 3,4-Dihdropyridin-6-yl,  
2,5-Dihdropyridin-2-yl, 2,5-Dihdropyridin-3-yl,  
2,5-Dihdropyridin-4-yl, 2,5-Dihdropyridin-5-yl,  
40 2,5-Dihdropyridin-6-yl, 2,3-Dihdropyridin-2-yl,  
2,3-Dihdropyridin-3-yl, 2,3-Dihdropyridin-4-yl,  
2,3-Dihdropyridin-5-yl, 2,3-Dihdropyridin-6-yl,  
Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl,  
1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl,  
45 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl,  
1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Dithian-4-yl,  
1,3-Dithian-5-yl, 1,4-Dithian-2-yl,

## 15

1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Oxathian-4-yl,  
1,3-Oxathian-5-yl, 1,3-Oxathian-6-yl,  
1,4-Oxathian-2-yl, 1,4-Oxathian-3-yl,  
1,2-Dithian-3-yl, 1,2-Dithian-4-yl,  
5 Hexahdropyrimidin-2-yl, Hexahdropyrimidin-4-yl,  
Hexahdropyrimidin-5-yl, Hexahdropyrazin-2-yl,  
Hexahdropyridazin-3-yl, Hexahdropyridazin-4-yl,  
Tetrahydro-1,3-oxazin-2-yl, Tetrahydro-1,3-oxazin-4-yl,  
Tetrahydro-1,3-oxazin-5-yl, Tetrahydro-1,3-oxazin-6-yl,  
10 Tetrahydro-1,3-thiazin-2-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-4-yl,  
Tetrahydro-1,3-thiazin-5-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-6-yl,  
Tetrahydro-1,4-thiazin-2-yl, Tetrahydro-1,4-thiazin-3-yl,  
Tetrahydro-1,4-oxazin-2-yl, Tetrahydro-1,4-oxazin-3-yl,  
Tetrahydro-1,2-oxazin-3-yl, Tetrahydro-1,2-oxazin-4-yl,  
15 Tetrahydro-1,2-oxazin-5-yl, Tetrahydro-1,2-oxazin-6-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,  
20 2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,  
25 4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,  
30 4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,  
35 2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,  
40 2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,  
45 2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,

## 16

2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-3-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-4-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-5-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-6-yl,  
5 3,4,5,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-5-yl,  
10 1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-6-yl,  
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,  
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-2-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-4-yl,  
15 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-5-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-6-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-2-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-4-yl,  
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-5-yl,  
20 4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-6-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-4-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-5-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-6-yl,  
25 1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-2-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-5-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-2-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-4-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-5-yl,  
30 1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-6-yl,  
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-2-yl, 2,3-Dihydro-1,4-thiazin-3-yl,  
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-5-yl, 2,3-Dihydro-1,4-thiazin-6-yl,  
2H-1,2-Oxazin-3-yl, 2H-1,2-Oxazin-4-yl,  
2H-1,2-Oxazin-5-yl, 2H-1,2-Oxazin-6-yl,  
35 2H-1,2-Thiazin-3-yl, 2H-1,2-Thiazin-4-yl,  
2H-1,2-Thiazin-5-yl, 2H-1,2-Thiazin-6-yl,  
4H-1,2-Oxazin-3-yl, 4H-1,2-Oxazin-4-yl,  
4H-1,2-Oxazin-5-yl, 4H-1,2-Oxazin-6-yl,  
4H-1,2-Thiazin-3-yl, 4H-1,2-Thiazin-4-yl,  
40 4H-1,2-Thiazin-5-yl, 4H-1,2-Thiazin-6-yl,  
6H-1,2-Oxazin-3-yl, 6H-1,2-Oxazin-4-yl,  
6H-1,2-Oxazin-5-yl, 6H-1,2-Oxazin-6-yl,  
6H-1,2-Thiazin-3-yl, 6H-1,2-Thiazin-4-yl,  
6H-1,2-Thiazin-5-yl, 6H-1,2-Thiazin-6-yl,  
45 2H-1,3-Oxazin-2-yl, 2H-1,3-Oxazin-4-yl,  
2H-1,3-Oxazin-5-yl, 2H-1,3-Oxazin-6-yl,  
2H-1,3-Thiazin-2-yl, 2H-1,3-Thiazin-4-yl,

2H-1,3-Thiazin-5-yl, 2H-1,3-Thiazin-6-yl,  
 4H-1,3-Oxazin-2-yl, 4H-1,3-Oxazin-4-yl,  
 4H-1,3-Oxazin-5-yl, 4H-1,3-Oxazin-6-yl,  
 4H-1,3-Thiazin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-4-yl,  
 5 4H-1,3-Thiazin-5-yl, 4H-1,3-Thiazin-6-yl,  
 6H-1,3-Oxazin-2-yl, 6H-1,3-Oxazin-4-yl,  
 6H-1,3-Oxazin-5-yl, 6H-1,3-Oxazin-6-yl,  
 6H-1,3-Thiazin-2-yl, 6H-1,3-Thiazin-4-yl,  
 6H-1,3-Thiazin-5-yl, 6H-1,3-Thiazin-6-yl,  
 10 2H-1,4-Oxazin-2-yl, 2H-1,4-Oxazin-3-yl,  
 2H-1,4-Oxazin-5-yl, 2H-1,4-Oxazin-6-yl,  
 2H-1,4-Thiazin-2-yl, 2H-1,4-Thiazin-3-yl,  
 2H-1,4-Thiazin-5-yl, 2H-1,4-Thiazin-6-yl,  
 4H-1,4-Oxazin-2-yl, 4H-1,4-Oxazin-3-yl,  
 15 4H-1,4-Thiazin-2-yl, 4H-1,4-Thiazin-3-yl,  
 1,4-Dihydropyridazin-3-yl, 1,4-Dihydropyridazin-4-yl,  
 1,4-Dihydropyridazin-5-yl, 1,4-Dihydropyridazin-6-yl,  
 1,4-Dihydropyrazin-2-yl, 1,2-Dihydropyrazin-2-yl,  
 1,2-Dihydropyrazin-3-yl, 1,2-Dihydropyrazin-5-yl,  
 20 1,2-Dihydropyrazin-6-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-2-yl,  
 1,4-Dihydropyrimidin-4-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-5-yl,  
 1,4-Dihydropyrimidin-6-yl, 3,4-Dihydropyrimidin-2-yl,  
 3,4-Dihydropyrimidin-4-yl, 3,4-Dihydropyrimidin-5-yl,  
 3,4-Dihydropyrimidin-6-yl, Pyridazin-3-yl, Pyridazin-4-yl,  
 25 Pyrimidin-2-yl, Pyrimidin-4-yl, Pyrimidin-5-yl, Pyrazin-2-yl,  
 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl,  
 1,2,4-Triazin-6-yl oder 1,2,4,5-Tetra-zin-3-yl;

N-gebundene 5-gliedrige Ringe wie:

30 Tetrahydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl,  
 2,5-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl, Pyrrol-1-yl,  
 Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydroisoxazol-2-yl,  
 Tetrahydroisothiazol-2-yl, Tetrahydroimidazol-1-yl,  
 35 Tetrahydrooxazol-3-yl, Tetrahydrothiazol-3-yl,  
 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl,  
 2,3-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-2-yl,  
 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-2-yl,  
 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,  
 40 2,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,  
 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrothiazol-3-yl,  
 Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl, 1,2,4- $\Delta^4$ -Oxadiazolin-2-yl,  
 1,2,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,4- $\Delta^3$ -Oxadiazolin-2-yl,  
 1,3,4- $\Delta^2$ -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,4- $\Delta^5$ -Thiadiazolin-2-yl,  
 45 1,2,4- $\Delta^3$ -Thiadiazolin-2-yl, 1,2,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-4-yl,  
 1,3,4- $\Delta^2$ -Thiadiazolin-4-yl, 1,2,3- $\Delta^2$ -Triazolin-1-yl,  
 1,2,4- $\Delta^2$ -Triazolin-1-yl, 1,2,4- $\Delta^2$ -Triazolin-4-yl,

## 18

1,2,4- $\Delta^3$ -Triazolin-1-yl, 1,2,4- $\Delta^1$ -Triazolin-4-yl,  
1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, Tetrazol-1-yl;

N-gebundene 6-gliedrige Ringe wie:

5      Piperidin-1-yl, 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-1-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl,  
1,2-Dihydropyridin-1-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl,  
Hexahydopyrazin-1-yl, Hexahydopyridazin-1-yl,  
10     Tetrahydro-1,3-oxazin-3-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-3-yl,  
Tetrahydro-1,4-thiazin-4-yl, Tetrahydro-1,4-oxazin-4-yl  
(Morpholinyl), Tetrahydro-1,2-oxazin-2-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,  
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,  
15     2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,  
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,  
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,  
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-2-yl,  
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,  
20     1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-2-yl,  
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,  
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-3-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-1-yl,  
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-1-yl,  
25     1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-3-yl,  
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-4-yl, 2H-1,2-Oxazin-2-yl,  
2H-1,2-Thiazin-2-yl, 4H-1,4-Oxazin-4-yl, 4H-1,4-Thiazin-4-yl,  
1,4-Dihydropyridazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrazin-1-yl,  
1,2-Dihydropyrazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-1-yl oder  
30     3,4-Dihydropyrimidin-3-yl;

sowie N-gebundene cyclische Imide wie:

35     Phthalsäureimid, Tetrahydropthalsäureimid, Succinimid,  
Maleinimid, Glutarimid, 5-Oxo-triazolin-1-yl,  
5-Oxo-1,3,4-oxadiazolin-4-yl oder  
2,4-Dioxo-(1H,3H)-pyrimidin-3-yl;  
40     wobei Heterocyclyl mit einem ankondensierten Phenylring oder  
mit einem C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbocyclyl oder einem weiteren 5- bis  
6-gliedrigen Heterocyclyl ein bicyclisches Ringsystem ausbilden kann,  
45     wobei gegebenenfalls ein Ring-Kohlenstoffatom in Heterocyclyl  
als Carbonyl oder Thiocarbonyl-Gruppe vorliegen kann,

wobei gegebenenfalls der Schwefel der genannten Heterocyclen zu S=O oder S(=O)<sub>2</sub> oxidiert sein kann.

Alle Phenylringe bzw. Heterocyclreste sowie alle  
5 Phenylkomponenten in Phenoxy, Phenylalkyl, Phenylamino, Phenyl-  
carbonyl, Phenyloxycarbonyl, Phenylaminocarbonyl und  
N-Alkyl-N-phenylaminocarbonyl, sowie Heterocyclkomponenten in  
Heterocycloxy, Heterocyclalkyl, Heterocyclcarbonyl, Hetero-  
cyclyloxycarbonyl, Heterocyclcarbonyloxy, sind, soweit nicht  
10 anders angegeben, vorzugsweise unsubstituiert oder sind partiell  
oder vollständig halogeniert und/oder tragen einen, zwei oder  
drei Substituenten, ausgewählt unter Nitro, Cyano, Hydroxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylamino, wobei  
15 die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei letztgenannten Reste  
teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein  
bis drei Substituenten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy  
tragen können.

20 Für die Umsetzung der Arylhalogenide II mit den Verbindungen III  
bzw. III' oder III" werden solche Übergangsmetallkatalysatoren  
bevorzugt, deren aktive Metallkomponente wenigstens ein Platinme-  
tall und insbesondere ein Übergangsmetall ausgewählt unter Palla-  
25 dium, Platin, Nickel, Cobalt, Ruthenium und Rhodium umfasst. Be-  
sonders bevorzugt sind solche Katalysatoren, die Palladium als  
Metall der Gruppe VIII des Periodensystems umfassen.

Die Katalysatoren, insbesondere solche, die Platin, Nickel, Co-  
balt, Ruthenium und Rhodium und insbesondere Palladium als kata-  
30 lytisch aktives Metall enthalten, können als Metalle oder in Form  
üblicher Salze, z.B. in Form von Halogenverbindungen wie PdCl<sub>2</sub>,  
NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Acetaten wie Pd(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub>, Acetyla-  
cetonaten oder Cyaniden in den bekannten Wertigkeitsstufen einge-  
setzt werden.

35 Ausserdem können die katalytisch aktiven Metalle in Form von Me-  
tallkomplexen, z.B. mit tertiären Phosphinen, als Metallalkylcar-  
bonyle, gemischte Komplexe, die wenigstens zwei verschiedene Li-  
ganden, vorzugsweise wenigstens ein tertiäres Phosphin und wenig-  
40 stens einen davon verschiedenen Liganden, z.B. CO, umfassen, oder  
mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze einge-  
setzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren hat es sich bewährt, wenn das  
45 Katalysatorsystem neben dem Übergangsmetall der Gruppe VIII des  
Periodensystems ein tertiäres Phosphin umfasst, wobei das Ter-  
tiäre Phosphin separat oder zusammen mit dem Übergangsmetall in

## 20

Form eines Übergangsmetallkomplexes zur Reaktionsmischung gegeben werden kann.

Geeignete Phosphinliganden lassen sie sich beispielsweise durch 5 folgende Formeln wiedergeben:



10 worin A für einen zweiwertigen organischen Rest, z.B. für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, insbesondere 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen, für 1,2-Cycloalkandiyl, z.B. 1,2-Cyclohexandiyl, 1,2-Cyclopentandiyl, für Ferrocendiyl, einen polycyclischen aromatischen Rest wie 1,8-Anthracen-diyl oder für eine 2,2-Biphenyl-15 struktur steht.

Die Reste R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup>, R<sup>x'</sup>, R<sup>y'</sup> stehen unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclohexyl, Aryl, insbesondere Phenyl oder p-Tolyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaryl, z.B. Benzyl, Phenethyl oder 20 Aryloxy wie Phenoxy. Bevorzugt stehen R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup>, R<sup>x'</sup>, R<sup>y'</sup> für Aryl. Aryl ist z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthryl, die gegebenenfalls substituiert sind, und insbesondere unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl wie Toluol. Hinsichtlich der Substituenten an Aryl hat man in erster Linie auf deren Inertheit gegenüber angewendeten 25 Reaktionsbedingungen zu achten. Geeignete Reste sind alle inerten C-organischen Reste wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, z.B. Methyl, Sulfon- oder Carboxylreste wie COOH, COOM (M ist z.B. ein Alkali-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder über Sauerstoff gebundene C-organische Reste wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyreste.

30 Beispiele für derartige Komplexe sind P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, P(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen und  $\alpha, \alpha'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen. Besonders bevorzugtes tertiäres Phosphin ist Triarylphosphin und insbesondere Triphenylphosphin, das am Phenylring substituiert sein kann.

Beispiele für erfundungsgemäß bevorzugte Komplexverbindungen 40 sind (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>, Pt(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, insbesondere Pd(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(OAc)<sub>2</sub>, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>.

Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell 45 erwerblichen Metallsalzen wie PdCl<sub>2</sub> oder Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus und fügt das Phosphin z.B. P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, P(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan,

1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen oder  $\alpha,\alpha'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel hinzu. Häufig wird man die Komplexe auch in-situ im Reaktionsansatz generieren, indem man wenigstens einen Phosphinliganden und eine Precursorverbindung, also einer Übergangsmetallverbindung, die das katalytisch aktive Metall enthält, z.B. ein Metallsalz oder ein anderer Komplex des Metalls, zum Reaktionsansatz gibt.

10 Sofern im erfindungsgemäßen Verfahren ein Phosphin als Ligand eingesetzt wird, beträgt die Menge an Phosphin, bezogen auf 1 Mol Übergangsmetall, wenigstens 0,1 Mol, vorzugsweise wenigstens 0,5 Mol und besonders bevorzugt wenigstens 1 Mol. In der Regel wird das molare Verhältnis von tertiärem Phosphin zu Übergangsmetall 15 einen Wert von 20, vorzugsweise 10 und insbesondere 5 nicht überschreiten, nicht zuletzt um den Eintrag von Fremdstoffen in die Reaktionskomponenten II und III möglichst gering zu halten.

Die Katalysatoren können als solche oder auf einem Träger eingesetzt werden. Die Art des Trägers ist von untergeordneter Bedeutung. Geeignete Träger umfassen anorganische Oxide wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, z.B. Zeolith, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, weiterhin Aktivkohle, Ruß. Ebenfalls geeignet sind organische Polymere als Trägermaterial, insbesondere 25 solche, die das Übergangsmetall komplexieren können, z.B. Polymere mit tertiären Aminogruppen, Pyridin-Gruppen, Imidazol-Gruppen oder Polymere mit tertiären Phosphin-Gruppen.

Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird 30 man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis 20 Mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Arylhalogenid II einsetzen. Selbstverständlich kann man auch grössere Mengen, z.B. 50, 100 oder 200 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Arylhalogenid II einsetzen.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle inerten Basen geeignet, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Halogenwasserstoff insbesondere Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispiele für geeignete Basen sind Amine, vorzugsweise tertiäre Amine, insbesondere Trialkylamine wie Triethylamin, Triethanolamin, cyclische Amine wie N-Methylpiperidin, Triethylendiamin (= 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en oder N,N'-Dimethylpiperazin, heteroaromatische Amine wie Pyridin und substituierte Pyridine, weiterhin 40 Alkalicarbonate oder -hydrogencarbonate, oder tetraalkyl-

## 22

substituierte Harnstoffderivate wie Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylharnstoff, z.B. Tetramethylharnstoff.

Die Menge an Base ist nicht kritisch, üblicherweise wird man die 5 Base in einer Menge von wenigstens 1 Mol pro Mol Arylhalogenid II, z.B. in einer Menge von 1 bis 10 Mol, insbesondere 1 bis 5 Mol verwenden. Selbstverständlich kann man die Base auch als Lösungs oder Verdünnungsmittel für die Reaktanden verwenden. Bei gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die 10 Menge in der Regel so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

15

Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der verwendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners oder der Base ein anderes inertes Lösungsmittel zu verwenden.

20

Als inerte Lösungsmittel kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylole, Cumol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Pentan oder Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Di-, Tri und Tetrachlormethan, 25 1,2-Dichlorethan und 1,1-Dichlorethan, Ether wie Methyl-tert.butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril oder Acetonitril sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel in Betracht. Bevorzugte Lösungsmittel sind aro-30 matische Kohlenwasserstoffe oder Lösungsmittelmischungen mit einem hohen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Weiterhin hat es sich bewährt, wenn man das erfindungsgemäße 35 Verfahren in Gegenwart von Lithiumionen durchführt. Als Lithiumquellen kommen insbesondere Lithiumsalze wie Lithiumhalogenide, z.B. Lithiumchlorid, weiterhin basische Lithiumsalze wie Lithiumcarbonat, Lithiumacetat oder Lithiumhydroxid in Betracht. In diesen bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfah-40 rens verwendetet man in der Regel 0,1 bis 10 Mol, insbesondere 0,2 bis 5 Mol und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Mol Lithiumionen pro Mol Arylhalogenid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Arylhalogenid II und die 45 Verbindungen III bzw. III' oder III" in der Regel in etwa stöchiometrischer Menge eingesetzt, wobei ein Überschuss einer Komponente von bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die im Unterschuss vor-

## 23

liegende Komponente in der Regel keine Nachteile mit sich bringt. Vorzugsweise setzt man das Diketon III bzw. seine Tautomeren III' oder III" in etwa equimolarer Menge oder im Überschuss ein.

5 Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxiddruck so eingestellt, daß immer ein Überschuß an Kohlenmonoxid, bezogen auf das Arylhalogenid vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxidpartialdruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

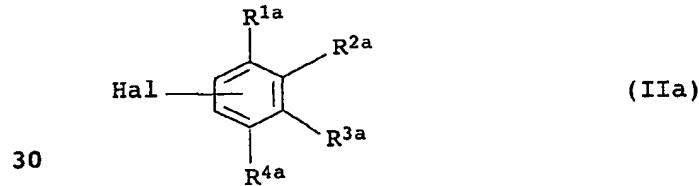
10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 250°C insbesondere bei 100 bis 200°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmäßigigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgepreßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf eine Vielzahl unterschiedlicher Substratverbindungen II und III anwenden. Bevorzugt bedeutet Hal in Formel II Brom oder Iod und insbesondere Brom.

Als Arylhalogenide II sind beispielsweise solche Verbindungen zu nennen, die durch die allgemeine Formel IIa

25



30

repräsentiert wird, worin Hal für Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Brom oder Iod, und insbesondere Brom steht, Hal vorzugsweise dem Rest R<sup>1a</sup> benachbart ist, und

R<sup>1a</sup> und R<sup>4a</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl stehen und

$R^{2a}$  und  $R^{3a}$  einen anellierten 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei

5 Schwefelatome im Heterocyclus auch als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen können,

Stickstoffatome und Kohlenstoffatome im Heterocyclus ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten aufweisen, der ausgewählt ist unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Aminoalkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkylthio,

20 Phenyl, Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenoxy carbonyl, 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl, Phenoxy, Phenylamino, Diphenylamino, Heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Heterocyclxy, Heterocyclylcarbonyl, Heterocyclxy carbonyl, Heterocyclylcarbonyloxy, wobei die Phenyl- und Heterocyclylgruppen der 14 letztgenannten Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert und/oder einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Nitro, Cyano, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy, tragen können,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkylamino, wobei die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei letztgenannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert und/oder ein bis drei Substituenten, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Hydroxy tragen können,

25 35 Kohlenstoffringglieder auch als Carbonylfunktion, Thiocarbonylfunktion, Oxim- oder Oximetherfunktion vorliegen können; oder

40  $R^{1a}$  und  $R^{2a}$  oder  $R^{3a}$  und  $R^{4a}$  einen anellierten 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und

45 die verbleibenden Reste  $R^{1a}$ ,  $R^{2a}$ ,  $R^{3a}$  und  $R^{4a}$  unabhängig von einander die für  $R^{1a}$  genannten Bedeutungen aufweisen, oder

## 25

$R^{2a}$  für Wasserstoff oder 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl steht, das 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweist, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und

5

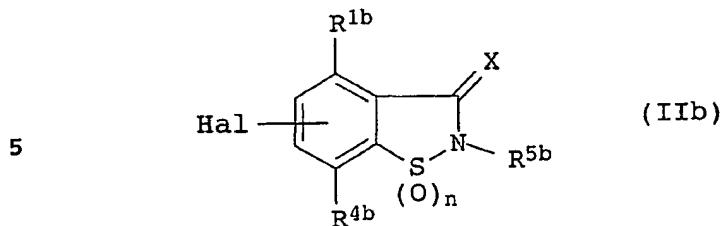
$R^{1a}$ ,  $R^{3a}$  und  $R^{4a}$  unabhängig voneinander die zuvor für  $R^{1a}$  genannten Bedeutungen aufweisen.

Als anellierte 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen sind beispielsweise Pyrrol, 2,3-Dihydropyrrol, 2,5-Dihydropyrrol, Pyrazol, 2,3-Dihydropyrazol, Imidazol, 2,3-Dihydroimidazol, Triazol, Furan, 2,3- und 2,5-Dihydrofuran, Oxazol, 2,3-Dihydrooxazol, Isoxazol, 2,3-Dihydroisoxazol, Thiophen, 2,3- und 2,5-Dihydrothiophen, Thiazol, 2,3-Dihydrothiazol, Isothiazol, 2,3-Dihydroisothiazol, Pyridin, 1,2-, 2,3- und 3,4-Dihydropyrimidin sowie Tetrahydropyridin zu nennen. Anellierte Carbocyclen sind beispielsweise Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohexadien, Benzol, Cyclohepten.

20 Somit bilden beispielsweise  $R^{1a}$  und  $R^{2a}$  oder  $R^{3a}$  und  $R^{4a}$  mit dem Benzolring, an den sie gebunden sind, einen Indol-, Isoindol-, Benzofuran-, Isobenzofuran-, Benzo-[a]-thiophen-, Benzo-[b]-thiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Benztriazol-, Chinolin-, Isochinolin-, Chinoxalin-, Chroman-, 25 Thiochroman-, Chromen-, Thiochromen-, Indan-, Inden- oder Naphthalin-Ring, oder ein partiell am anellierten Ring hydriertes Derivat davon.

Selbstverständlich können die heterocyclischen Strukturen auch teilweise hydriert, die N- und/oder C-Ringatome in der oben beschriebenen Weise substituiert sein. Kohlenstoffringglieder können auch als Carbonylfunktion, Thiocabonylfunktion, Oxim- oder Oxi-metherfunktion vorliegen wie in Chroman-4-on, Thiochroman-4-on, Benzoisothiazolon, und Ring-Schwefelatome als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen, wie in Benzothiophen-S-oxid, Benzothiophen-S,S-dioxid, Benzothiazol-S-oxid, Benzothiazol-S,S-dioxid, Thiochroman-S-oxid und Thiochroman-S,S-dioxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel IIb eingesetzt:



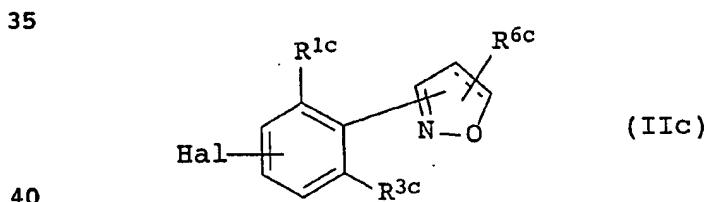
10 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R<sup>1b</sup> die zuvor für R<sup>1a</sup> und R<sup>4b</sup> die zuvor für R<sup>4a</sup> genannten Bedeutungen aufweisen, Hal vorzugsweise R<sup>1b</sup> benachbart ist, R<sup>1b</sup> vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy steht, R<sup>4b</sup> vorzugsweise Was-  
 15 serstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet,

20 R<sup>5b</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkini-  
 25 cloalkyl, Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl steht, wobei Phenyl in den zwei letztgenannten Gruppen einen, zwei oder drei Substi-  
 tuenten, ausgewählt unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, tragen kann, und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl bedeutet, wobei Phenyl unsubstituiert oder in der zuvor beschriebenen Weise substituiert sein kann;

n für 0, 1 oder 2 steht und

30 X Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere Sauerstoff bedeutet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel IIc eingesetzt, worin



Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und vorzugsweise R<sup>1c</sup> benachbart ist, R<sup>1c</sup> die für R<sup>1a</sup> genannten Bedeutungen hat, und vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor,

27

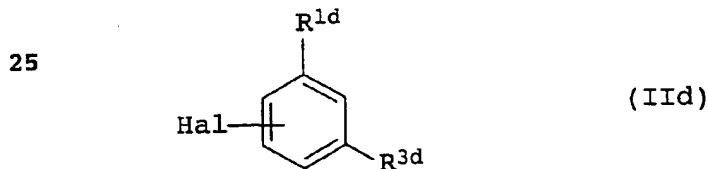
$C_1-C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy und  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy steht,

5  $R^{3c}$  für Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy oder  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy steht, und insbesondere  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl und speziell Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy oder Methylsulfonyl bedeutet,

10 .... eine Doppelbindung oder vorzugsweise eine Einfachbindung bedeutet und

15  $R^{6c}$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl steht. Substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl heisst hier vorzugsweise Halogenalkyl wie vorstehend definiert, z.B. Fluormethyl, Chlor-methyl, Difluormethyl, Chlordifluormethyl, Trifluormethyl, oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_1-C_4$ -alkyl wie vorstehend definiert, z.B. Methoxymethyl.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungs-gemässen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel IIId eingesetzt,



30

worin

Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und vorzugsweise  $R^{1d}$  benachbart ist,  $R^{1d}$  die für  $R^{1a}$  genannten Bedeutungen hat, und vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy und  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy steht,

40  $R^{3d}$  für Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy oder  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy steht, und insbesondere  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl und speziell Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy oder Methylsulfonyl bedeutet.

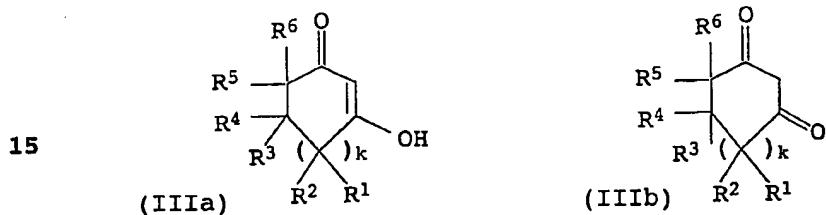
28

Selbstverständlich kann man im erfindungsgemässen Verfahren auch ein unsubstituiertes Halogenbenzol wie Brombenzol oder ein Halogenpyridin wie 2-, 3- oder 4-Brompyridin als Verbindung II einsetzen.

5

Vorzugsweise werden im erfindungsgemässen Verfahren als 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III (bzw. als Tautomer III' oder III'') cyclische oder bicyclische 1,3-Diketone eingesetzt, die den allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb gehorchen:

10



20 worin  $k$  für 0, 1 oder 2 steht und vorzugsweise 1 bedeutet, und die Variablen  $R^1$  bis  $R^6$  folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl;

25  $R^2, R^4, R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
insbesondere Methyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio;

30	$R^3$ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Di-( $C_1$ - $C_6$ -alkoxy)-methyl, $(C_1$ - $C_6$ -Alkoxy)-( $C_1$ - $C_6$ -alkylthio)-methyl, Di-( $C_1$ - $C_6$ -alkylthio)methyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylthio, $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfinyl, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylsulfinyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylsulfonyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy carbonyl, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxycarbonyl; insbesondere Wasserstoff oder Methyl,
35	

40 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl,  
1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl,  
1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl, wobei die  
sechs letztgenannten Reste durch einen bis drei  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste substituiert sein können; oder

## 29

R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine  $\pi$ -Bindung oder  
eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiylkette, die eine  $\pi$ -Bindung  
aufweisen und/oder einen, zwei oder drei Reste aus  
folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano,  
5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
carbonyl; oder

10 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiylkette, die eine  
 $\pi$ -Bindung aufweisen und/oder einen, zwei oder drei  
Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen,  
Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl; oder

15 R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiylkette, die eine  
 $\pi$ -Bindung aufweisen und/oder einen zwei oder drei Re-  
ste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
carbonyl, und die vorzugsweise unsubstituiert ist;  
oder

20 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam eine Kette der Formel  
-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-  
oder -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, worin p für 2, 3, 4 oder 5, vorzugs-  
weise 2 oder 3, und q für 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen,  
25 und die durch einen, zwei oder drei Reste aus folgen-  
der Gruppe substituiert sein kann: Halogen, Cyano,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
carbonyl und vorzugsweise unsubstituiert ist; oder

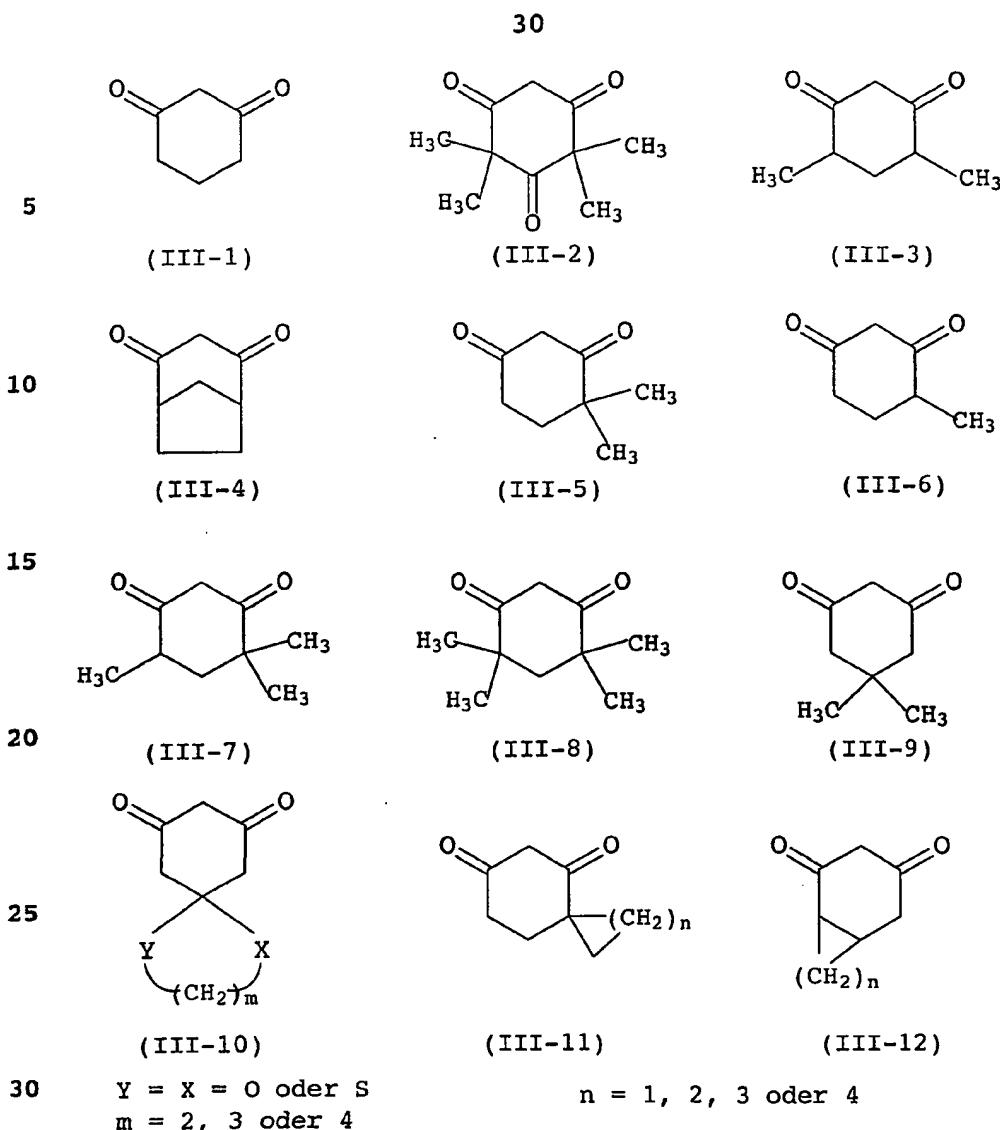
30 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an dem sie ge-  
bunden sind, eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe.

Beispiele für bevorzugte cyclische Diketone der Formel IIIa bzw.  
IIIb sind die Cyclohexan-1,3-dione der Formeln III-1 bis III-12:

35

40

45



Die Aufarbeitung der erfundungsgemäßen Umsetzung von Arylhalogenid II mit dem 1,3-Diketon III kann in an sich bekannter Weise 35 erfolgen. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung, vorzugsweise bei verminderterem Druck, zur Trockne eingeengt werden. Der Rückstand wird dann in der Regel aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert und/oder chromatographisch gereinigt, wobei das zur Umkristallisation verwendete Lösungsmittel sowie die bei der 40 Chromatographie eingesetzte stationäre Phase und die mobile Phase (Eluent) sich selbstverständlich nach Art der Ausgangsverbindungen richtet und vom Fachmann in einfacher Weise durch Routineversuche ermittelt werden können. Als stationäre Phase wird in vielen Fällen Kieselgel oder Aluminiumoxid geeignet sein. Als Eluent 45 kommen beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan oder Cyclohexan oder deren Mischungen mit polaren Lösungsmitteln wie Ethern, oder Estern, z.B. Essig-

säureethylester, in Betracht. Selbstverständlich kann die Reaktionsmischung auch wässrig extraktiv aufgearbeitet werden um Salze, z.B. die bei der Umsetzung anfallenden Säureadditionssalze von Halogenwasserstoff mit der eingesetzten Base oder Katalysatoren, 5 zu entfernen.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die  $\beta$ -Ketoenoester der allgemeinen Formel I in guten Ausbeuten. Sein grosser Vorteil ist insbesondere darin zu sehen, dass anstelle der z.T. aufwendig 10 herzustellenden Arylcabsonsäuren Ar-COOH die besser zugänglichen Arylhalogenide der Formel II eingesetzt werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen  $\beta$ -Ketoenoester der allgemeinen Formel I werden in der Regel in einer weiteren Reaktion in die 2-Aroyl-substituierten 1,3-Diketone der 15 Formel X durch Behandlung von I mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung umgelaert. Hierzu können die  $\beta$ -Ketoenoester I als isolierte Reinsubstanz, als isoliertes Rohprodukt der vorstehend beschrieben Um- 20 setzung oder in der Reaktionsmischung der vorstehenden Umsetzung ohne vorherige Isolierung eingesetzt werden. Beispielsweise kann man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Reaktionsmischung direkt nach Entfernen des Kohlenmonoxids mit einer 25 Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung versetzen und so die Umlagerung von I in die Verbindung X einleiten.

Die Umlagerung der  $\beta$ -Ketoenoester I zu den Verbindungen der Formel X erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 100°C in 30 einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base sowie gegebenenfalls mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator.

Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Dioxan, Essigsäureethylester, Toluol oder Ge- 35 mische hiervon verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Acetonitril und Dioxan und deren Mischungen.

Geeignete Basen sind die vorstehend genannten tertiären Amine wie Triethylamin und Pyridin, Erdalkali- oder Alkalicarbonate, wie 40 Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, die vorzugsweise in äquimolärer Menge oder bis zu einem vierfachen Überschuß, bezogen auf den  $\beta$ -Ketoenoester der Formel I, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Triethylamin oder Alkalicarbonat verwendet, vorzugsweise in doppelt äquimolaren Verhältnis in Bezug auf den Ester.

## 32

Als Cyanoverbindungen sind beispielsweise anorganische Cyanide, wie Natriumcyanid oder Kaliumcyanid und organische Cyanoverbindungen, die Cyanidionen freisetzen können, z.B. Cyanhydrine aliphatischer Ketone wie Acetoncyanhydrin oder Trialkylsilylcyanide wie Trimethylsilylcyanid geeignet. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Molprozent, insbesondere 5 bis 25 Mol-%, bezogen auf den  $\beta$ -Ketoenolester I, eingesetzt. Vorzugsweise werden Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid, z.B. in einer Menge von 5 bis 25, vorzugsweise etwa 10 bis 20 Molprozent, 10 bezogen auf den  $\beta$ -Ketoenolester I, eingesetzt.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Das Reaktionsgemisch der Umlagerung wird beispielsweise mit verdünnter Mineralsäure, z.B. 5 %ige Salzsäure oder Schwefelsäure, ange- 15 säuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert. Der organische Extrakt kann zur Entfernung von Verunreinigungen mit einer Base wie 5-10%iger Alkalicarbonatlösung, z.B. Natriumcarbonat- oder Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wässrige Phase wird angesäuert und 20 der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingekocht. Gegebenenfalls wird der Rückstand umkristallisiert und/oder chromatographisch in der oben beschriebenen Weise weiter gereinigt.

25

Die im folgenden angegebenen Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

I.  $\beta$ -Ketoenolester

30

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin (5-Brom-2,4-dimethyl-1,2-benzoisothiazol-3-(2H)-on-1,1-dioxid = Verbindung der Formel IIb mit  $R^{1b} = R^{5b} = \text{Methyl}$ ,  $R^{4b} = \text{Wasserstoff}$ ,  $X = O$ ,  $n = 2$  und  $\text{Hal} = \text{Brom}$ ) 35 mit Cyclohexan-1,3-dionen der Formel IIIa im Laborautoklaven (Beispiele 1 bis 3)

1 g (3,6 mmol) 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin, 4,3 mmol (1,2 eq.) 1,3-Diketon, 0,1 g Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 0,15 g (3,6 mmol) Lithiumchlorid, 0,73 g (7,2 mmol) Triethylamin wurden in einem Laborautoklaven in 100 ml Lösungsmittel vorgelegt. Anschliessend spülte man den Gasraum des Autoklaven 1 bis 6 mal mit Kohlenmonoxid, erwärmte auf 140°C und stellte dann einen Kohlenmonoxid-Druck von 20 bar ein. Man behielt die Temperatur und Druck 12 h bis 24 h bei,

## 33

kühlte ab, entspannte auf Normaldruck und engte die Reaktionsmischung zur Trockne ein.

5 zur Aufarbeitung nach Methode A wurde der Rückstand an Kieselgel mit einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gradienten (100/0 bis 60/40 v/v) chromatographiert.

10 15 zur Aufarbeitung nach Methode B wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, 3 mal mit 5 gew.-%igem wässrigen Natriumcarbonat, 2 mal mit 10 gew.-%iger Salzsäure und 2 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumcarbonat getrocknet und zur Trockne im Vakuum eingeengt.

15 Man erhielt den jeweiligen  $\beta$ -Ketoenoester der 2,4-Dimethylsaccharin-5-carbonsäure als zähes Öl oder als weissen Feststoff.

20 Die Authentizität der erhaltenen Verbindungen wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überprüft. Die Einsatzmaterialien und Ergebnisse der Umsetzung sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

25	Beispiel	Diketon	Lösungsmittel	Aufarbeitung	Ausbeute [%] <sup>1)</sup>
1	III-9	Toluol		A	17,6
2	III-4	Toluol		B	77,7
3	III-4	Dioxan		B	63

30 1) bezogen auf 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin

Beispiel 4:

35 40 45 10 g (36 mmol) 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin, 5 g (36 mmol) Bicyclo[3.2.1]-1,3-dioxooctan (Diketon III-4), 1 g Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 1,5 g (3,6 mmol) Lithiumchlorid und 7,3 g (72 mmol) Triethylamin wurden in einem 1-L Autoklaven in 700 ml Toluol vorgelegt und inertisiert. Anschliessend spülte man den Gasraum des Autoklaven mit Kohlenmonoxid, erwärmte auf 140°C und stellte dann einen Kohlenmonoxid-Druck von 20 bar ein. Man behielt die Temperatur und Druck 24 h bei, kühlte ab und entspannte auf Normaldruck.

45 zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung je 3 mal mit 5 gew.-%igem wässrigen Natriumcarbonat, mit 10 gew.-%iger Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne im Vakuum ein-

geengt. Man erhielt 10,4 g 5-[(Bicyclo[3.2.1]-3-oxooc-ten-1-yl)oxycarbonyl]-2,4-dimethylsaccharin als zähes Öl.

Beispiel 5:

5 1-Brom-2,4-dichlorbenzol und 4,4,6,6-Tetramethyl-1,3,5-trioxocyclohexan (Diketon III-2) wurden in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den  
10 dort angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (4,4,6,6-Tetramethyl-3,5-dioxo-cyclohexen-1-yl)-2,4-dichlorbenzoat in einer Ausbeute von 30 %.

Beispiel 6:

15 1-Brom-2,4-dichlorbenzol und 4,6-Dimethyl-1,3-dioxocyclohexan (Diketon III-3) wurden in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen  
20 Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (4,6-Dimethyl-3-dioxocyclohex-1-en-1-yl)-2,4-dichlorbenzoat in einer Ausbeute von 27 %.

Beispiel 8:

25 1-Brom-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol wurde mit (36 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3-dioxocyclohexan (Diketon III-9) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf  
30 die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung 1-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)oxycarbonyl-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol in einer Ausbeute von 35 %.

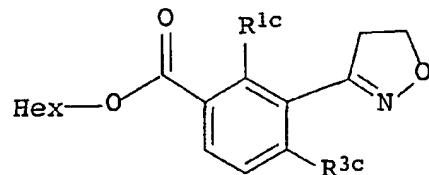
35 Beispiel 9:

40 1-Brom-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol wurde mit Cyclohexan-1,3-dion (Diketon III-1) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung 1-(3-Oxocyclohex-1-en-1-yl)oxycarbonyl-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol.

## 35

Auf die in Beispiel 8 und 9 beschriebene Weise lassen sich ausserdem die  $\beta$ -Ketoenolester der nachstehenden Formel

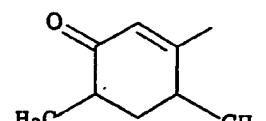
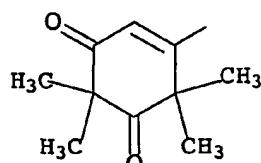
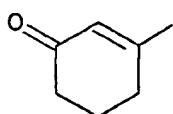
5



10

herstellen, worin Hex, R<sup>1c</sup> und R<sup>3c</sup> jeweils die in Tabelle 2 angegebene Bedeutung haben. Hex steht dabei für einen der nachfolgend definierten Cyclohexenon-Reste Hex-1 bis Hex-5

15



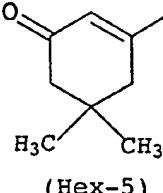
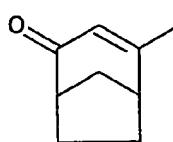
20

(Hex-1)

(Hex-2)

(Hex-3)

25



(Hex-4)

(Hex-5)

Tabelle 2:

30

35

40

45

Beispiel	Hex	R <sup>1c</sup>	R <sup>3c</sup>
8	Hex-5	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
9	Hex-1	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10	Hex-5	F	Cl
11	Hex-5	F	F
12	Hex-5	F	OCH <sub>3</sub>
13	Hex-5	F	CH <sub>3</sub>
14	Hex-5	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
15	Hex-5	CH <sub>3</sub>	Cl
16	Hex-5	CH <sub>3</sub>	F
17	Hex-5	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
18	Hex-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
19	Hex-5	OCH <sub>3</sub>	Cl
20	Hex-5	OCH <sub>3</sub>	F
21	Hex-5	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
22	Hex-5	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
23	Hex-5	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
24	Hex-5	Cl	Cl
25	Hex-5	Cl	F

Beispiel	Hex	R <sup>1c</sup>	R <sup>3c</sup>
26	Hex-5	Cl	OCH <sub>3</sub>
27	Hex-5	Cl	CH <sub>3</sub>
28	Hex-5	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
5 29	Hex-1	F	Cl
30	Hex-1	F	F
31	Hex-1	F	OCH <sub>3</sub>
32	Hex-1	F	CH <sub>3</sub>
33	Hex-1	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
34	Hex-1	CH <sub>3</sub>	Cl
10 35	Hex-1	CH <sub>3</sub>	F
36	Hex-1	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
37	Hex-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
38	Hex-1	OCH <sub>3</sub>	Cl
39	Hex-1	OCH <sub>3</sub>	F
15 40	Hex-1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
41	Hex-1	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
42	Hex-1	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
43	Hex-1	Cl	Cl
44	Hex-1	Cl	F
20 45	Hex-1	Cl	OCH <sub>3</sub>
46	Hex-1	Cl	CH <sub>3</sub>
47	Hex-1	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
48	Hex-2	F	Cl
49	Hex-2	F	F
50	Hex-2	F	OCH <sub>3</sub>
25 51	Hex-2	F	CH <sub>3</sub>
52	Hex-2	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
53	Hex-2	CH <sub>3</sub>	Cl
54	Hex-2	CH <sub>3</sub>	F
55	Hex-2	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
30 56	Hex-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
57	Hex-2	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
58	Hex-2	OCH <sub>3</sub>	Cl
59	Hex-2	OCH <sub>3</sub>	F
60	Hex-2	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
61	Hex-2	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
35 62	Hex-2	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
63	Hex-2	Cl	Cl
64	Hex-2	Cl	F
65	Hex-2	Cl	OCH <sub>3</sub>
66	Hex-2	Cl	CH <sub>3</sub>
40 67	Hex-2	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
68	Hex-3	F	Cl
69	Hex-3	F	F
70	Hex-3	F	OCH <sub>3</sub>
71	Hex-3	F	CH <sub>3</sub>
72	Hex-3	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
45 73	Hex-3	CH <sub>3</sub>	Cl
74	Hex-3	CH <sub>3</sub>	F
75	Hex-3	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
76	Hex-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Beispiel	Hex	R <sup>1c</sup>	R <sup>3c</sup>
77	Hex-3	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
78	Hex-3	OCH <sub>3</sub>	Cl
79	Hex-3	OCH <sub>3</sub>	F
5 80	Hex-3	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
81	Hex-3	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
82	Hex-3	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
83	Hex-3	Cl	Cl
84	Hex-3	Cl	F
85	Hex-3	Cl	OCH <sub>3</sub>
10 86	Hex-3	Cl	CH <sub>3</sub>
87	Hex-3	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
88	Hex-4	F	Cl
89	Hex-4	F	F
90	Hex-4	F	OCH <sub>3</sub>
15 91	Hex-4	F	CH <sub>3</sub>
92	Hex-4	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
93	Hex-4	CH <sub>3</sub>	Cl
94	Hex-4	CH <sub>3</sub>	F
95	Hex-4	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
20 96	Hex-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
97	Hex-4	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
98	Hex-4	OCH <sub>3</sub>	Cl
99	Hex-4	OCH <sub>3</sub>	F
100	Hex-4	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
101	Hex-4	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
25 102	Hex-4	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
103	Hex-4	Cl	Cl
104	Hex-4	Cl	F
105	Hex-4	Cl	OCH <sub>3</sub>
106	Hex-4	Cl	CH <sub>3</sub>
107	Hex-4	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

30

## II. 2-Aroyl-1,3-diketone

Die Umlagerung der nach den unter I hergestellten Verbindungen kann beispielsweise nach Beispiel C) 17, S. 19 der WO 35 96/05182 erfolgen, auf das hiermit Bezug genommen wird.

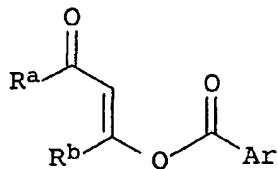
40

45

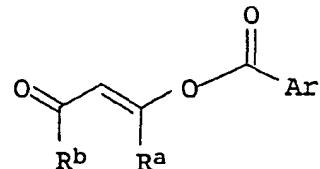
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Ketoenolestern der allgemeinen Formel Ia oder Ib

10



(Ia)



(Ib)

15 worin

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl stehen, oder

20 R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> zusammen für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkandiyl stehen, wobei die drei vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert sein können, und/oder einen anellierten 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus mit 1 oder 2 Chalkogenatomen, ausgewählt unter Sauerstoff und Schwefel, und/oder eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe aufweisen können;

30

Ar Phenyl oder Pyridyl, die jeweils 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aufweisen können, wobei zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten mit diesen Atomen auch einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S aufweist und der seinerseits substituiert oder unsubstituiert sein kann;

40

dadurch gekennzeichnet, dass man ein Arylhalogenid der allgemeinen Formel II

Ar-Hal (II)

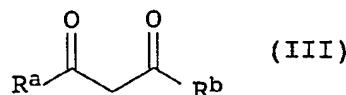
45

39

worin Hal für ein Halogenatom, ausgewählt unter Chlor, Brom oder Iod, steht,

5 mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III"

10



15

in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, umsetzt.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Übergangsmetall Palladium umfasst.

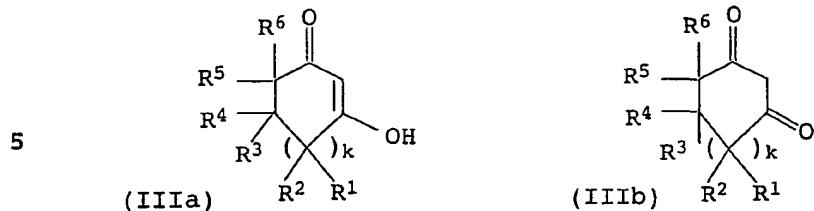
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich ein tertiäres Phosphin umfasst.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Phosphin ein Triarylphosphin ist.

30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Base ausgewählt ist unter sekundären und tertiären Aminen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C durchführt.

35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III bzw. seine Tautomer III' und III" den allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb gehorchen:



10 worin  $k$  für 0, 1 oder 2 steht, die Variablen  $R^1$  bis  $R^6$  folgende Bedeutung haben:

$R^1, R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl;

15  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  
 $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;

20            R<sup>3</sup>            Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)-methyl,  
                   (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio)-methyl,  
                   Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio)methyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio,  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl,  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl  
                   C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxycarbonyl;

30 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl,  
1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl,  
1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl, wobei die  
sechs letztgenannten Reste durch einen bis drei  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste substituiert sein können; oder

35 R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine  $\pi$ -Bindung oder  
eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiylkette, die eine  $\pi$ -Bindung  
aufweisen und /oder einen, zwei oder drei Reste aus  
folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
carbonyl; oder

40 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiylkette, die eine  
π-Bindung aufweisen und /oder einen, zwei oder drei  
Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen,  
Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl; oder  
45

## 41

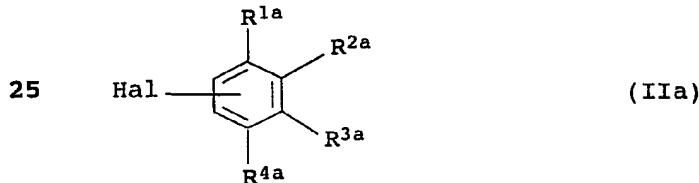
R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiylkette, die eine π-Bindung aufweisen und /oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl; oder

5

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam eine Kette der Formel  
 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-  
 oder -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, worin p für 2, 3, 4 oder 5 und q für  
 10 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen, und die durch einen, zwei  
 oder drei Reste aus folgender Gruppe substituiert  
 sein kann: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl; oder

15 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an dem sie gebunden sind, eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid der allgemeinen Formel  
 20 II durch die allgemeine Formel IIIa repräsentiert wird:



30 worin

R<sup>1a</sup> und R<sup>4a</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff,

Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Cyano,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

40 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, oder

Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl stehen und

45 R<sup>2a</sup> und R<sup>3a</sup> einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei

## 42

Schwefelatome im Heterocyclus auch als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen können,

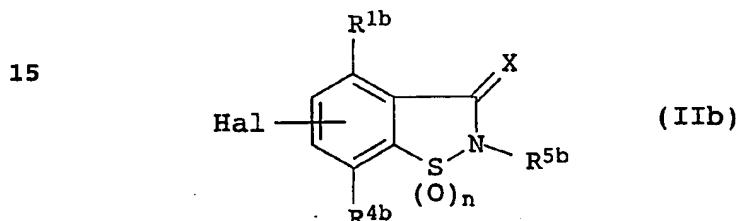
Stickstoffatome und Kohlenstoffatome im Heterocyclus ein  
 5 Wasserstoffatom oder einen Substituenten aufweisen, der ausgewählt ist unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbo-  
 10 nyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cyclo-  
 15 alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio,  
 20 Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenoxy carbonyl, 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl, Phenoxy, Phenylamino, Diphenylamino, Heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Heterocyclyl oxy, Heterocyclyl carbonyl, Heterocyclyl oxycarbonyl, Heterocyclyl carbonyloxy, wobei die Phenyl- und Heterocyclylgruppen der 14 letztgenannten Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert und/oder einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, tragen können, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylamino, wobei die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei letztgenannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert und/oder ein bis drei Substituenten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy tragen können,  
 25 30  
 Kohlenstoffringglieder auch als Carbonylfunktion, Thiocarbonylfunktion, Oxim- oder Oximetherfunktion vorliegen können; oder  
 35 R<sup>1a</sup> und R<sup>2a</sup> oder R<sup>3a</sup> und R<sup>4a</sup> einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und  
 40 die verbleibenden Reste R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> und R<sup>4a</sup> unabhängig voneinander die für R<sup>1a</sup> genannten Bedeutungen aufweisen, oder

## 43

5           R<sup>2a</sup> für Wasserstoff oder 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocycl steht, das 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweist, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und

15           R<sup>1a</sup>, R<sup>3a</sup> und R<sup>4a</sup> unabhängig voneinander die zuvor für R<sup>1a</sup> genannten Bedeutungen aufweisen.

10 9. Verfahren nach Anpruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIb repräsentiert wird:



25           worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R<sup>1b</sup> die zuvor für R<sup>1a</sup> und R<sup>4b</sup> die zuvor für R<sup>4a</sup> genannten Bedeutungen aufweisen,

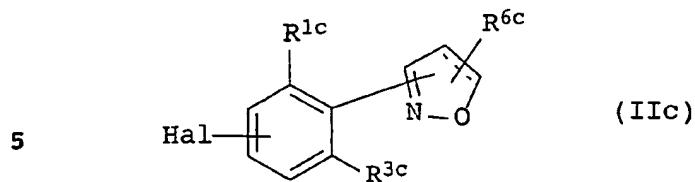
30           R<sup>5b</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl steht, wobei Phenyl in den zwei letztgenannten Gruppen einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, tragen kann,

35           n für 0, 1 oder 2 steht und

          X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

40 10. Verfahren nach Anpruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIc repräsentiert wird:

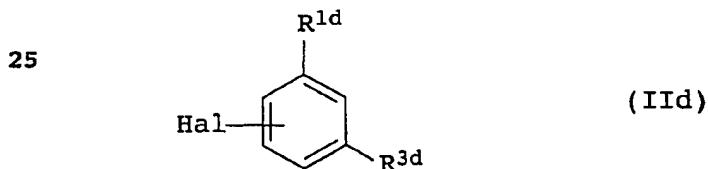
44



10 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und R<sup>1c</sup> die für R<sup>1a</sup> genannten Bedeutungen hat,

15 R<sup>3c</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy steht,  
15 .... eine Doppelbindung oder eine Einfachbindung bedeutet und R<sup>6c</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

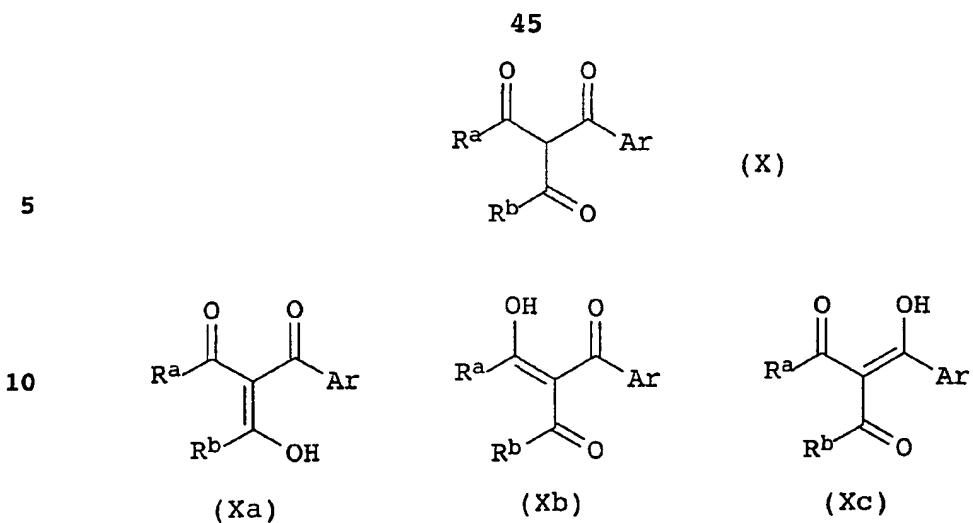
20 11. Verfahren nach Anprsruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIId repräsentiert wird:



30 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R<sup>1d</sup> die für R<sup>1a</sup> genannten Bedeutungen hat und

35 R<sup>3d</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy steht.

40 12. Verfahren zur Herstellung von 2-Aroyl-substituierten 1,3-Diketonen der Formel X oder ihren Tautomeren Xa, Xb oder Xc



15        worin R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, und Ar die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umfassend die folgenden Reaktionsschritte:

20        1. Umsetzung eines 1,3-Diketons der in Anspruch 1 definierten allgemeinen Formel III oder seiner Tautomere III' oder III" mit einem Arylhalogenid Ar-Hal, worin Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Übergangsmetallkatalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, zu einem  $\beta$ -Ketoenoester der in Anspruch 1 definierten allgemeinen Formel Ia oder Ib, und

25        2. Umlagerung der Verbindung Ia oder Ib zu einer Verbindung X oder Xa, Xb und/oder Xc, durch Behandlung von Ia und/ oder Ib mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung.

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	nal Application No
PCT/EP 01/09672	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C07C67/36	C07C69/76	C07D275/06	C07D261/04	C07C45/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data
-------------------------------

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	I. SHIMOYAMA: "Synthesis of enol esters and enol lactones via palladium-catalyzed carbonylation of aryl and alkenyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 31, no. 20, 1990, pages 2841-2844, XP002185685 OXFORD GB page 2843	1-8,11
Y	---	12
Y	I. F. MONTES: "The cyanide catalyzed isomerization of enol esters derived from cyclic 1,3-diketones" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 37, no. 7, 1996, pages 1007-1010, XP002185686 OXFORD GB Seite 1008, Zeilen 2-8 von unten; Schema 3	12
	---	
	-/-	

<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.
-------------------------------------	--

<input checked="" type="checkbox"/>	Patent family members are listed in annex.
-------------------------------------	--

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

14 December 2001	16/01/2002
------------------	------------

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
-------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	
--	--

Wright, M
-----------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/09672

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 05182 A (BASF) 22 February 1996 (1996-02-22) cited in the application page 17, line 30 -page 20, line 1 -----	1,9,12
A	US 6 004 903 A (W. VON DEYN) 21 December 1999 (1999-12-21) Spalte 3; Spalte 15, Zeilen 4-57 -----	1,10,12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Inte  
rnal Application No  
PCT/EP 01/09672

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9605182	A 22-02-1996	DE AT AU BR CA CN DE WO EP ES HU JP US	4427995 A1 171700 T 3166595 A 9508552 A 2197122 A1 1157612 A ,B 59503805 D1 9605182 A2 0775123 A2 2123277 T3 77181 A2 10504031 T 5744425 A	15-02-1996 15-10-1998 07-03-1996 21-10-1997 22-02-1996 20-08-1997 05-11-1998 22-02-1996 28-05-1997 01-01-1999 02-03-1998 14-04-1998 28-04-1998
US 6004903	A 21-12-1999	AT AU AU BR CA CZ DE DK EE WO EP ES HU JP NZ PL US	185139 T 703623 B2 4875396 A 9607420 A 2213124 A1 9702672 A3 59603223 D1 811005 T3 9700191 A 9626200 A1 0811005 A1 2138323 T3 9901256 A2 11501010 T 302651 A 321891 A1 6153759 A	15-10-1999 25-03-1999 11-09-1996 23-06-1998 29-08-1996 13-05-1998 04-11-1999 03-01-2000 16-02-1998 29-08-1996 10-12-1997 01-01-2000 28-07-1999 26-01-1999 28-01-1999 22-12-1997 28-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte[n] - nales Aktenzeichen  
PCI/EP 01/09672

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C67/36 C07C69/76 C07D275/06 C07D261/04 C07C45/67

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bel. Anspruch Nr.
X	I. SHIMOYAMA: "Synthesis of enol esters and enol lactones via palladium-catalyzed carbonylation of aryl and alkenyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 31, Nr. 20, 1990, Seiten 2841-2844, XP002185685 OXFORD GB Seite 2843 ---	1-8, 11
Y	---	12
Y	I. F. MONTES: "The cyanide catalyzed isomerization of enol esters derived from cyclic 1,3-diketones" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 37, Nr. 7, 1996, Seiten 1007-1010, XP002185686 OXFORD GB Seite 1008, Zeilen 2-8 von unten; Schema 3 ---	12
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Dezember 2001

16/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n<sup>o</sup>  
Fax: (+31-70) 340 3016

Wright, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/09672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 05182 A (BASF) 22. Februar 1996 (1996-02-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 30 -Seite 20, Zeile 1 ----	1,9,12
A	US 6 004 903 A (W. VON DEYN) 21. Dezember 1999 (1999-12-21) Spalte 3; Spalte 15, Zeilen 4-57 ----	1,10,12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte - tales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9605182	A	22-02-1996	DE	4427995 A1	15-02-1996
			AT	171700 T	15-10-1998
			AU	3166595 A	07-03-1996
			BR	9508552 A	21-10-1997
			CA	2197122 A1	22-02-1996
			CN	1157612 A ,B	20-08-1997
			DE	59503805 D1	05-11-1998
			WO	9605182 A2	22-02-1996
			EP	0775123 A2	28-05-1997
			ES	2123277 T3	01-01-1999
			HU	77181 A2	02-03-1998
			JP	10504031 T	14-04-1998
			US	5744425 A	28-04-1998
US 6004903	A	21-12-1999	AT	185139 T	15-10-1999
			AU	703623 B2	25-03-1999
			AU	4875396 A	11-09-1996
			BR	9607420 A	23-06-1998
			CA	2213124 A1	29-08-1996
			CZ	9702672 A3	13-05-1998
			DE	59603223 D1	04-11-1999
			DK	811005 T3	03-01-2000
			EE	9700191 A	16-02-1998
			WO	9626200 A1	29-08-1996
			EP	0811005 A1	10-12-1997
			ES	2138323 T3	01-01-2000
			HU	9901256 A2	28-07-1999
			JP	11501010 T	26-01-1999
			NZ	302651 A	28-01-1999
			PL	321891 A1	22-12-1997
			US	6153759 A	28-11-2000